



パルス電界大気圧プラズマの薄膜トランジスタ用CVD応用に関する研究

著者	稲吉 陽平
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4775号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61770

氏 名	稲 吉 陽 平
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成25年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	パルス電界大気圧プラズマの薄膜トランジスタ用 CVD 応用に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 末光 眞希
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 末光 眞希 東北大学教授 安藤 晃 東北大学教授 金子 俊郎 東北大学准教授 吹留 博一

論 文 内 容 要 旨

第一章は序論である。研究背景について述べた。大気圧近傍下でのプラズマプロセスはその様々な特徴により、近年注目を集めている。大気圧下では、ラジカルなどの反応活性種が大量に生成されるため、プロセスの処理効率を高めることができる。また、空間中にガス分子が大量に存在するため、荷電粒子の平均自由行程が短く、電子・イオンの温度が低く抑えられ、結果としてダメージの抑制、生成物の高品質化という利点が得られる。さらに、真空装置を簡略化できるため、装置コストを抑えることができる点も魅力的である。大気圧下でプラズマを安定生成する技術のひとつとして、パルス電界を用いる手法が提案されている。Yuasa らによって開発されたパルス電界大気圧プラズマは He 希釈なしに常圧下で安定な放電を維持することができる。このパルス電界大気圧プラズマのコンセプトは、グロー放電がアーク放電へ移行する前に強制的に電界を遮断し、グロー放電を維持するといったものである。これはすなわち、He 以外の準安定状態の短いガスでも安定に放電可能であり、原理的に全ガス種に対応できると言える。現在、このパルス電界を用いて、N₂, O₂, H₂ などの大気圧下でプラズマを利用した研究が行われている。

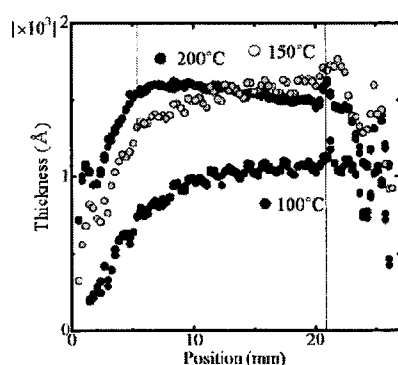
このパルス電界大気圧プラズマを薄膜製造へ応用しようという試みがいくつか報告されている。プラズマを用いた薄膜製造技術のひとつとして、化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) が挙げられる。CVD では、膜原料となる元素を含む気体分子を原料として供給し、様々な方法でこれを分解・堆積させる技術である。プラズマ CVD では、プラズマによって原料気体分子にエネルギーを与え、分解する。パルス電界大気圧プラズマを CVD に応用し、高品質な Si 薄膜が 200°C 以下の低温で作成できることが Suemitsu らによって報告されている。さらに、本技術では、高効率・クリーニングフリープロセスの可能性が指摘されている。大気圧近傍圧力下では、気相中粒子の平均自由行程が短く、プラズマによって生成された活性粒子が、遠くまで飛来しない。従って、膜成長はプラズマ発生領域付近に限定され、製膜装置壁面などへの付着を回避することができる。また、従来のプラズマ CVD では、カソード電極上では、イオン衝撃により成長膜の質が劣化することが知られており、一般的

にアノード電極上のみが利用されている。しかし、本技術ではカソード・アノード両電極上で等価な膜が得られることが Suemitsu らから報告されている。これは両極対象なパルス波形電界の印加によって実現したと理解されている。すなわち、本技術では、両電極が膜成長に利用できるため、生産効率が高い。また、カソード側にも基板を設置するため、装置壁面だけでなく、カソード電極上への膜付着も防止することが可能であり、従来プロセスで必須であった、装置のクリーニング工程を省略することができる。さらに、これらの特徴を活かし、ローラーツーロールシステムによって、クリーニングフリーかつ高い生産性の薄膜製造の実現が期待されている。

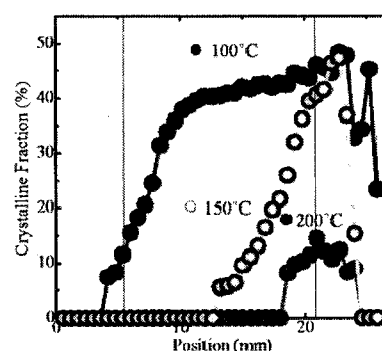
第二章では、本研究で用いた実験装置について述べた。

第三章では、パルス電界大気圧プラズマ CVD 法に特徴的な現象である、成長薄膜の膜厚・膜質分布現象について述べた。パルス電界大気圧プラズマ CVD 法では、成長膜の膜厚・膜質がその位置によって異なる、分布を持つ、という現象が存在する。北畠らは、この原料ガスの流れに沿った分布現象の起源は、流れに沿って進行する気相反応・表面反応に伴う、活性粒子の密度変化であると提案している。彼らは、投入した原料ガスが膜成長に使用され、枯渇することにより、下流側で成長速度が低下することを報告している。しかしながら、この分布現象の詳しい機構は解明されておらず、応用上重大な問題となり得る。本研究では、この現象解明と、応用を見据えて、その制御法を模索した。

以下に本実験で得られた Si 薄膜の膜厚分布及び結晶化率分布を示す。



膜厚分布



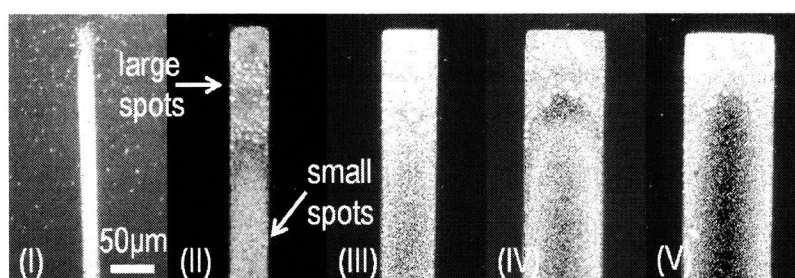
結晶化率分布

膜厚分布に着目すると、100 °C、150 °C などの低基板温度で成長させると、膜厚が薄く、また流れに沿って増加傾向を示した。一方、200 °C の高温領域では膜厚が厚く、流れに沿って減少傾向が見られた。これは負の温度依存性をもつ水素原子エッチングの影響が考えられる。低温領域ではエッチング速度が速いため、膜厚が薄くなるが、エッチングによって Si 原料種(SiH_3)が大量に再生され下流で膜成長に寄与するため、膜厚増加傾向を引き起こす。一方高温領域ではエッチング速度が遅いため膜厚は厚くなり、Si 原料再生も少ないため、原料枯渇により膜厚減少傾向を示す。次に、結晶化率分布に着目すると、結晶化率は基板温度が低温である方が高く、また、全温度で増加傾向を示した。これは H_2 の分解と表面水素原子密度の温度依存性によると考えられる。一般に、プラズマ CVD による Si 薄膜は、水素原子によって結晶化することが知られている。特に表面に吸着した水素原子

は高温ほど脱離しやすいことが予測されるため、低温では表面に水素原子が多く存在し、結晶化が促進されると考えられる。また、流れに沿って H_2 が分解されて水素原子が増加した結果、結晶化率の増加傾向が見られたと解釈できる。

第四章では、パルス電界大気圧プラズマ CVD 法の放電不安定化現象について述べた。パルス電界大気圧プラズマ CVD 法では、He 希釈なしに、放電を安定化させることができることが利点であるが、基板が導電性を有する場合、その限りではないことが近年分かってきた。Si ウェハなどの半導体基板はもちろん、ガラスのような絶縁性の基板であっても、その表面に導電性の薄膜が存在する場合など、局所的な導電性であっても、放電の安定性が損なわれることがある。薄膜トランジスタのような電子デバイスへの応用を想定した場合、その基板には、様々な回路を構成する薄膜が存在し、当然導電性の領域も存在する。従って、本大気圧プラズマ技術の電子デバイス応用にとって、この放電不安定化現象は重大な課題となり得る。そこで本研究では、パターン電極上へパルス電界大気圧プラズマ CVD 法を用いて膜成長を行い、放電不安定化の影響について調査した。

以下に Al パターン上にパルス電界大気圧プラズマ CVD 法を用いて堆積させた SiN_x 膜のノマルスキー顕微鏡暗視野像を示す。



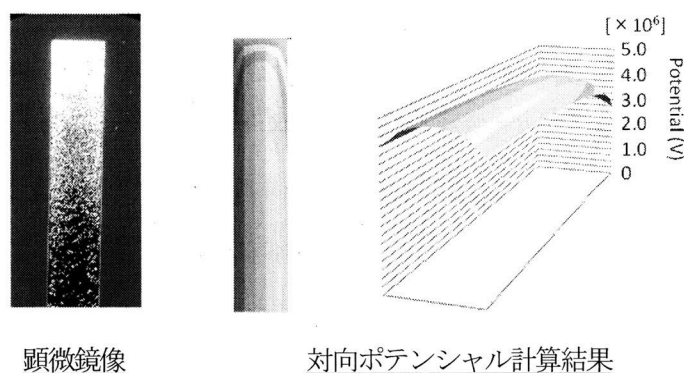
Al 上 SiN_x 膜の顕微鏡像

Al パターン上には大小様々な輝点が多数確認できる。ノマルスキー顕微鏡の暗視野モードでは、凹凸部が明るく表示される性質があり、これらの輝点はプラズマダメージに由来すると考えられる。重要な特徴として、パターン外の領域では輝点はあまり見られないことがまず挙げられる。これは Al パターンの存在がダメージの発生に強く関係していることを示唆している。観察される輝点は（大きく分けて、）大小 2 種類に分類できる。1 μm 未満の小さな輝点が広範囲に分布しているのに対し、パターンの短辺近傍には、数 μm 程度の大きな輝点が集中しており、重大なダメージが発生していることがうかがえる。このプラズマによるダメージはパターンの端部に集中する傾向が確認出来る。

本現象を理解するために、誘電体バリア放電による説明を試みた。大気圧プラズマ技術の一つである誘電体バリア放電は、微小なストリーマ放電の集合であることが知られている。任意の位置でマイクロストリーマが発生すると、放電によって飛来した電荷が誘電体バリア表面に付着し、表面が帯電する。この表面電荷によって対向電界が発生し、その位置でのマイクロストリーマ放電が停止してアークの発生が抑制されると理解されている。

しかしながら、Al パターンのような導電性領域上で発生したマイクロストリーマでは、飛来した電荷が付着した位置に留まらず、導電性パターン内に拡散する。その結果、Al パターン上の電荷密度は低下し、そこから発生する対向電界も弱まるため、ストリーマ放電が長く継続し、膜表面にダメージを与えられと考える。

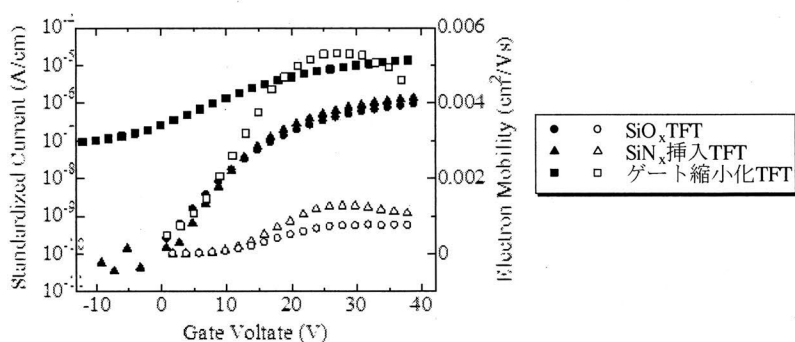
以上の考えに基づき、導電パターン上に発生する対向電界を計算した。方形の導電パターン内に電荷が均一に分布する場合、その上空に発生する対向電界、及びこれを縦方向に積分した対向ポテンシャルは位置分布を持つ。この対向ポテンシャルの計算結果を以下に示す。



導電パターンの先端部分では、対向ポテンシャルは小さく、マイクロストリーマが長く続くことを示唆しており、実験結果と矛盾しない。また、対向ポテンシャルの分布と輝点の分布もよい相関を示した。

第5章では、パルス電界大気圧プラズマ CVD 法による Si 薄膜の薄膜トランジスタ(TFT)応用について述べた。パルス電界大気圧プラズマ技術を実際にデバイスへ応用した例は少ない。そこで、フラットパネルディスプレイなどで利用される TFT への応用を目指した。本研究では、パルスプラズマによる薄膜を用いて実際にボトムゲート型 TFT を試作し、その電気的特性を評価した。

以下に作成した TFT の特性比較を示す。



薄膜トランジスタ特性比較

パルス電界大気圧プラズマ CVD 法を用いたボトムゲート型 TFT として世界で初めて動作に成功し、その特性の指標となる電界効果移動度は、最大で $0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した。

第六章は結論である。本研究ではパルス電界大気圧プラズマ CVD 法の課題、分布現象(第三章)・放電不安定化現象(第四章)の解明に取り組んだ。また、本技術を用いて実際にデバイス作成・評価を試みた。(第五章)。

論文審査結果の要旨

大気圧プラズマ技術は従来の減圧プラズマプロセスにない様々な利点を有し、近年大きな注目を集めている。とくに、使用するガス種に制約の少ないパルス電界大気圧プラズマは薄膜の化学気相堆積 (CVD) 応用に関して著しい進展があり、産業への応用が望まれている。本研究は、薄膜トランジスタ (TFT) への応用を念頭に、大気圧プラズマ CVD 法の課題である膜厚・膜質の基板面内分布の発生原因、及びパルス電界大気圧プラズマ特有の課題である導電部位における放電不安定化現象の原因解明と解決策の提案を行い、その知見を基に、TFT デバイスの試作・評価を行ったものであり、全 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では本研究で使用した実験装置、評価手段について述べている。

第 3 章では、大気圧プラズマ CVD 固有の課題である膜厚及び膜質の基板面内分布の発生原因について述べている。流れ方向に沿った堆積 Si 薄膜の膜厚分布及び結晶化率の面内分布、及びその基板温度依存性を詳細に測定・解析することにより、大気圧近傍下での Si 薄膜成長では、成長前駆体であるシリルラジカル、及び気相・表面反応に大きく関与する水素原子の密度がそれぞれ空間分布を持ち、これが成長膜の膜厚・膜質の面内分布の原因となっていることを明らかにしている。さらに基板の連続移動による面内特性の均一化を提案している。これらの知見は大気圧プラズマによる Si 薄膜 CVD の応用上、きわめて重要な成果である。

第 4 章では、パルス電界大気圧プラズマ固有の放電不安定化現象の発生原因と対策について述べている。まず、パルス電界大気圧プラズマ CVD を導電性パターン付絶縁基板に適用すると、導電性パターン部位において放電が不安定化し、成長膜に欠陥が導入されることを見出している。さらに、この成長膜欠陥の位置・大きさ・数密度と導電部位の形状・サイズとの相関性に着目し、ストリーマ放電によって飛来した電荷（電子）が導電部位において拡散・希釈されるため、電荷拡散のない絶縁基板であれば同放電を抑制するはずの対向電界が導電部位において十分に発達せず、このためストリーマ放電が長時間持続して欠陥が発生するという電荷拡散モデルを提案している。最後に、同モデルに基づいて導電部位面積の縮小による欠陥抑制を提案し、これを実験的に確認している。こうした一連の知見はプラズマ科学及び工学における大きな成果である。

第 5 章では、本パルス電界大気圧プラズマ CVD 技術による Si 薄膜を用いて実際に TFT を試作し、評価した結果について述べている。従来のアモルファス Si-TFT 製造ラインとの互換性があるボトムゲート型の TFT を試作し、その動作確認に成功している。また第 4 章の成果を元に、導電部位の 30 分の 1 の縮小化によって欠陥導入を抑制し、電界効果移動度の約 5 倍の改善に成功しており、その成果は高く評価される。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、パルス電界大気圧プラズマ CVD 法を、薄膜トランジスタへ応用することを目指した取り組みをまとめたものであり、プラズマ工学および電子工学分野の発展に寄与するところがない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。